

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yuko NAKAYAMA

Serial No.: NEW APPLICATION

Group Art Unit:

Filed: February 27, 2004

Examiner:

For: ORGANIC EL DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

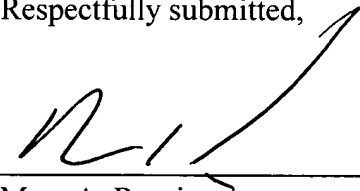
The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

JAPAN 2003 - 060472	March 6, 2003
JAPAN 2003 - 159941	June 4, 2003

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith. It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

02/27/04
Date



Marc A. Rossi
Registration No. 31,923

Attorney Docket: FUJI:294



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 0 4 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 0 4 7 2]

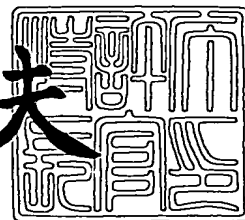
出 願 人 富士電機ホールディングス株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 1 4 1 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01566

【提出日】 平成15年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/22
H05B 33/14

【発明の名称】 有機 E L 素子およびその製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 仲俣 祐子

【特許出願人】

【識別番号】 000005234

【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077481

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、下部電極と、少なくとも有機発光層を含む有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、前記上部透明電極側から光を取り出す有機EL素子であって、

前記バッファ層が、透明材料を含む2以上の第1の層と、該第1の層の上に積層され金属または合金を含む2以上の第2の層とからなる多層構造を有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記透明材料がLiF、MgF₂およびSb₂O₃からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記金属または合金が4.8eV未満の仕事関数を有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記金属がAlまたはAgであり、前記合金がAlまたはAgを含むことを特徴とする請求項3に記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記バッファ層の厚さが20nm以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記バッファ層において、前記第1の層と前記第2の層との膜厚比が1:5～5:1であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の有機EL素子。

【請求項7】 基板の上に、下部電極と、有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、前記上部透明電極側から光を取り出す有機EL素子の製造方法であって、

(a) 基板上に、下部電極および少なくとも有機発光層を含む有機EL層を順次形成する工程と、

(b) 前記有機EL層の上に、透明材料を含む第1の層と金属または合金を含む第2の層とを交互に積層することによって、2以上の前記第1の層と2以上の前記第2の層とからなる多層構造を有するバッファ層を形成する工程と、

(c) 前記バッファ層の上に、スパッタリングによって上部透明電極を形成す

る工程と

を有することを特徴とする方法。

【請求項 8】 前記透明材料が LiF 、 MgF_2 および Sb_2O_3 からなる群から選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記金属または合金が 4.8 eV 未満の仕事関数を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】 前記金属が Al または Ag であり、前記合金が Al または Ag を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記バッファ層の厚さが 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 7 から 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】 前記バッファ層において、前記第 1 の層と前記第 2 の層との膜厚比が 1 : 5 ~ 5 : 1 であることを特徴とする請求項 7 から 11 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機 EL 素子の構造およびその製造方法に関する。より詳細には、トップエミッション方式の有機 EL 素子におけるバッファ層の構造およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

表示装置に適用される発光素子の一例として、有機化合物の薄膜積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機 EL 素子」と称する）が知られている。有機 EL 素子については、1987 年、イーストマンコダック社の C. W. Tang らによって、高効率の発光を実現する 2 層積層構造の有機 EL 素子が発表されて以来（非特許文献 1 を参照）、現在に至るまでに様々な有機 EL 素子が開発され、その一部は実用化され始めている。

【0003】

近年、有機 EL 素子を用いて構成される有機 EL ディスプレイの分野では、ア

クティブマトリックス駆動方式の有機EL素子の開発が盛んに行われている。アクティブマトリックス駆動方式では、スイッチング素子として薄膜トランジスタ（TFT）を設けた基板の上に複数個の有機EL素子を形成し、それらの有機EL素子を光源とすることによってディスプレイを構成している。現状におけるアクティブマトリックス駆動方式のディスプレイでは、TFTや有機EL素子の特性のバラツキが大きく、そのバラツキを補正するために様々な駆動回路が提案されている。しかし、駆動回路が複雑になると、一画素を駆動するのに必要とされるTFT数が増加してしまう。

【0004】

一般的な有機ELディスプレイでは、ガラス基板上に、下部透明電極、少なくとも有機発光層を含む有機EL層、および外部に取り出す光の量を大きくするための反射手段を備えた上部電極を順次有し、光をガラス基板面から取り出す、いわゆるボトムエミッション方式の素子（以下、「Bottom-Emission型素子」と称す）とすることが多い。図1（a）にBottom-Emission型素子の模式的断面図を示す。しかし、上述のようにTFT数が増加すると、下部電極の透明部分に占めるTFTの面積が増大し、それに伴って光を取り出すための面積が小さくなってしまう。したがって、そのような状況では、Bottom-Emission型素子（図1（a））よりも、光を上部電極側から取り出す「トップエミッション」方式の素子（以下「Top-Emission型素子」と称す）の方が構造的に有利であり、そのような素子の開発が進められている。図1（b）にTop-Emission型素子の模式的断面図を示す。

【0005】

Top-Emission型素子における主な課題は、上部電極を作製する際の有機EL層へのダメージの緩和と上部電極における電子注入効率および光透過率の向上である。

【0006】

上部電極の形成には様々な成膜方法を適用できるが、成膜方法としては有機EL層へのダメージができる限り小さいものが望ましい。スパッタ法は、成膜効率および簡便性の点で優れている。しかし、成膜時のエネルギーは、蒸着法では約

0.1 eV、イオンプレーティング法では約20～30 eVであるのに対し、スパッタ法では約300～400 eVであり、スパッタリングによるダメージは他の成膜方法と比較して非常に大きい。このような高エネルギー粒子の衝突により有機EL層がダメージを受けると、ショートまたはリークあるいは発光効率の低下といった有機EL素子の性能劣化を招くことが多い。Top-E型素子の上部電極は十分な光透過性を有する必要があるため、通常、上部電極はIZOなどの透明導電性酸化物からなる透明電極とする。スパッタ法を用いて、透明導電性酸化物からなる透明電極を形成する場合、酸化物ターゲットを用いアルゴンなどの不活性ガスのみを使用してスパッタリングを実施するか、または不活性ガスにさらにO₂ガスを加えてスパッタリングを実施する。しかし、有機EL層がO₂プラズマ条件下に曝されると、有機EL素子の輝度が低下する。したがって、透明導電性酸化物を用いて上部透明電極を効率良くかつ有機EL層を損傷することなく作製するためのスパッタパラメータの適切な選択や、スパッタリングによるダメージを効果的に緩和する方法が望まれている。

【0007】

また、有機EL素子における下部電極をIZOなどの透明電極とした場合、上部電極を下部電極と同様にIZOなどの透明電極とするTop-E型素子は、上部電極をAlまたはAgなどの金属電極とするBottom-E型素子よりも電子注入効率が低下してしまう。これは、表1に示すような材料特性の違いに起因する。すなわち、IZOは、AgおよびAlと比較してより大きな仕事関数を有し、かつキャリア密度が著しく低い。したがって、電子注入効率に優れたTop-E型素子を形成するために、陰極のキャリア密度を向上させ、その一方で下部電極（陽極）の仕事関数よりも低く、かつBottom-E型素子の陰極の仕事関数の値と合わせる技術が望まれている。

【0008】

【表 1】

表 1. 上部電極材料の特性

材 料	仕事関数 (e V)	キャリア密度 (cm ⁻³)
I Z O	4. 8 0	1 0 ²¹
A g	4. 4 2	1 0 ²³
A l	4. 1 8	1 0 ²³

【0009】

このような状況に鑑み、有機EL層と上部電極との間にバッファ層を設けることが検討されている。

【0010】

例えば、低抵抗かつ高透明な上部電極（陰極）を得るために、陰極を電子注入性金属と非晶質透明導電層とによって構成することが知られている（特許文献1を参照）。しかし、特許文献1のように有機EL層の上に極めて薄い金属膜を設けただけでは、電子注入効率は改善されても、スパッタリングによる衝撃を緩和するバッファとしては不十分である。金属膜の厚さを増加させて耐スパッタ衝撃性を高めたとしても、金属膜の厚さとその光透過率とはトレードオフの関係になるため、良好な発光特性を得ることは非常に困難である。

【0011】

また、上部電極を陰極として用いる場合、スパッタリングによる有機EL層の損傷を低減するために、有機EL層の上に、アルカリハロゲン化物からなる第1バッファ層とフタロシアニンからなる第2バッファ層とを設けることが知られている（特許文献2を参照）。しかし、第1バッファ層を構成するアルカリハロゲン化物は絶縁体であるために、その膜厚の上限は3 nm程度までに制限されてしまう。また、第2バッファ層を構成するフタロシアニン自体は、耐スパッタ衝撃性が低い。そのため、フタロシアニンから構成される第2バッファ層を例えば200 nmまで厚膜化することが報告されているが、膜厚が大きくなるにしたがって導電性および光透過性が低下するという課題がある。

【0012】

さらに、スパッタリングによる有機EL層の損傷を改善するために、有機EL層の上に、アルカリハロゲン化物からなる第1バッファ層と低仕事関数を有する

金属からなる第2バッファ層とを設けることが知られている（特許文献3を参照）。特許文献3では、上述のように構成されるバッファ層によって、電子注入効率の改善、スパッタリングによるダメージの除去、光透過率の向上を実現可能としている。しかし、実施例で開示されているカソード（上部電極）はAg、Alなどの金属電極であり、Top-E型素子として適用することはできない。なお、バッファ層全体の膜厚は、好ましくは5nm以下としている。

【0013】

ところで、上部電極をIZOから構成する場合、有機EL層は上部電極の作製時にArプラズマのみならずO₂プラズマにも曝されることになる。O₂プラズマはArプラズマよりも有機EL素子の輝度劣化に大きな影響を与えることが知られている。したがって、上部電極をIZOから構成する場合を想定すると、上述のようにバッファ層全体の厚さが5nm程度では、電子注入効率の改善と透過率の向上が達成できるとしても、耐スパッタ衝撃性の点では不十分である。また、バッファ層の膜厚を増加させた場合、耐スパッタ衝撃性と光透過率とがトレードオフの関係になり、良好な有機EL特性を得ることは困難である。

【0014】

【特許文献1】

特開平10-162959号公報

【0015】

【特許文献2】

特開2002-75658号公報

【0016】

【特許文献3】

特開2002-260862号公報

【0017】

【非特許文献1】

C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、電子注入効率の改善、スパッタリングによる有機EL層へのダメージの緩和、光透過率の改善といった個々の観点から、バッファ層について様々な検討が行われている。しかし、従来のバッファ層では、十分な光透過率および導電性を維持する一方で、酸化物に由来してまたは導入ガスにより系中に O_2 が存在するスパッタリングによるダメージから有機EL層を確実に保護し、さらにTop-E型素子で見られる電子注入効率の低下を改善することは困難であり、さらなる開発が望まれている。

【0019】

したがって、本発明の課題は、上部透明電極作製時のスパッタリングによるダメージを緩和する一方で十分な光透過率を有し、さらに電子注入効率に優れたTop-E型素子を実現可能とするバッファ層を備えた有機EL素子およびその製造方法を提供することである。

【0020】**【課題を解決するための手段】**

上述の課題を解決するために、本発明者らは、上部透明電極と有機EL層との間に設けられるバッファ層について鋭意検討した結果、バッファ層を多層構造とすることによって良好な結果が得られることを見出し、本願発明を完成するに至った。

【0021】

すなわち、本発明の有機EL素子は、基板上に、下部電極と、少なくとも有機発光層を含む有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、上記上部透明電極側から光を取り出す素子であって、上記バッファ層が、透明材料を含む2以上の第1の層と、該第1の層の上に積層され金属または合金を含む2以上の第2の層とからなる多層構造を有することを特徴とする。

【0022】

ここで、上記透明材料は、LiF、 MgF_2 および Sb_2O_3 からなる群から選択されることが好ましい。

【0023】

上記金属または合金は、4.8 eV未満の仕事関数を有することが好ましい。

【0024】

上記金属はAlまたはAgであり、上記合金はAlまたはAgを含むことが好ましい。

【0025】

上記バッファ層の厚さは、20 nm以下であることが好ましい。

【0026】

上記バッファ層において、上記第1の層と上記第2の層との膜厚比が1:5～5:1であることが好ましい。

【0027】

本発明の有機EL素子の製造方法は、基板の上に、下部電極と、有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、上記上部透明電極側から光を取り出す有機EL素子に向けたものであって、(a) 基板上に、下部電極および少なくとも有機発光層を含む有機EL層を順次形成する工程と、(b) 上記有機EL層の上に、透明材料を含む第1の層と金属または合金を含む第2の層とを交互に積層することによって、2以上の上記第1の層と2以上の上記第2の層とからなる多層構造を有するバッファ層を形成する工程と、(c) 上記バッファ層の上に、スパッタリングによって上部透明電極を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0028】

ここで、上記透明材料は、LiF、MgF₂およびSb₂O₃からなる群から選択されることが好ましい。

【0029】

上記金属または合金は、4.8 eV未満の仕事関数を有することが好ましい。

【0030】

上記金属はAlまたはAgであり、上記合金はAlまたはAgを含むことが好ましい。

【0031】

上記バッファ層の厚さは、20 nm以下であることが好ましい。

【0032】

上記バッファ層において、上記第1の層と上記第2の層との膜厚比が1：5～5：1であることが好ましい。

【0033】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明について詳細に説明する。

【0034】

本発明にもとづく第1の態様は、Top-E型素子に向けた有機EL素子に関する。本発明の有機EL素子は、基板上に、下部電極と、少なくとも有機発光層を含む有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、上部透明電極側から光を取り出す有機EL素子であって、上記バッファ層が、透明材料を含む2以上の第1の層（透明材料層）と、該第1の層の上に積層され金属または合金を含む2以上の第2の層（金属層または合金層）とからなる多層構造を有することを特徴する。

【0035】

図2は、本発明の有機EL素子の一例を示す模式的断面図である。図2に示すように、本発明の有機EL素子は、基板10と、反射膜20と、下部電極（陽極）30と、有機EL層40と、バッファ層50と、上部透明電極（陰極）60とを有し、バッファ層50は2以上の第1の層（透明材料層）51および2以上の第2の層（金属層または合金層）52からなる多層構造を有する。さらに、有機EL層40は、陽極30上に隣接する正孔注入層41と、正孔輸送層42と、有機発光層43と、電子輸送層44とから構成される。

【0036】

上述のように、本発明では、上部透明電極と有機EL層との間に多層構造を有するバッファ層を設けることを特徴としている。バッファ層は、2以上の第1の層（透明材料層）と、2以上の第2の層（金属層）とが交互に積層されてなる多層構造を有し、各層の成膜は、有機EL層への影響が少ない、例えば抵抗加熱方式による蒸着法などの成膜方法を用いて良好に達成することが可能である。

【0037】

第1の層を構成する透明材料は、有機EL層からの光を十分に透過する程度に透明であることが好ましい。なお、透明材料は特に限定されるものではないが、被加熱方式の蒸着法などの成膜時に有機EL層に与えるダメージが少ない成膜方法を適用できるものでなければならない。さらに、透明材料は、電子注入性および導電性に優れたものが好ましい。本発明で好適に使用できる透明材料としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などのフッ化物、あるいは酸化物である。より具体的には、透明材料はLiF、MgF₂、CaF、NaF、SiO₂、Sb₂O₃から選択されることが好ましい。さらに具体的には、被加熱方式の蒸着法などの成膜方法によって成膜を良好に実施できるLiF、MgF₂またはSb₂O₃が好ましい。

【0038】

第2の層を構成する金属または合金は、耐スパッタ性に優れるものが好ましい。また、キャリア密度の向上およびBottom-Em型素子の陰極(LiF/Al)の仕事関数の値と合わせることを考慮して、仕事関数が4.8eV未満、好ましくは2.0~4.5eV、より好ましくは2.0~4.0eVの範囲である金属または合金が好ましい。例えば、AlまたはAgなどの金属、あるいはAlLi、MgAg、またはAgLiなどのAlまたはAg含む合金が挙げられる。なお、第1および第2の層を構成する材料の組み合わせによっては、バッファ層自体を優れた電子注入層として機能させることも可能である。そのような組み合わせの例としては、第1の層をLiFとし、第2の層をAlとする場合が挙げられる。

【0039】

本願発明では、バッファ層を多層構造とすることによって、バッファ層の厚膜化にともなって低下する透過性および導電性の問題を解決することが可能となる。すなわち、バッファ層を多層構造とすることにより、各層の膜厚を極めて薄くすることができる。その結果、バッファ層を構成する第1の層(透明材料層)および第2の層(金属層または合金層)を、それぞれ一面の完全な連続膜としてではなく、複数の島状粒子から構成される不連続な膜の状態に留めることが可能となる。ここで、「不連続な膜」とは、複数の島状粒子がそれぞれ独立して存在す

るか、または複数の島状粒子が互いに部分的に接触して存在するかの状態を示し、被積層表面を完全に覆い尽くさないことを意味する。

【0040】

このような島状薄膜においては、金属または合金を含む島状粒子が、部分的に層間（上下方向）で接触している。すなわち、バッファ層において、少なくとも透明材料層を不連続な膜とすることにより、微視的に透明材料層は金属層または合金層を完全に相分離することがない。したがって、絶縁性の透明材料を使用した場合であってもバッファ層の導電性を十分に維持することが可能となる。すなわち、本願発明によれば透過性および導電性を低下することなくバッファ層の厚膜化を達成することが可能となる。なお、本願発明によるバッファ層は、従来型のバッファ層と比較して、有機EL層より生じた光の損失を低減させると同時に、十分な導電性を維持することが可能となる。

【0041】

先の説明から明らかなように、バッファ層において良好な透過性および導電性を得るためには、バッファ層を構成する各々の層が十分に薄くなければならない。すなわち、透明材料からなる第1の層が厚くなると、透明材料が絶縁体であるために導電性が低下することになる。また、金属または合金からなる第2の層が厚くなると金属粒子が連続的に配列するため透過率が低下してしまう。

【0042】

したがって、第1および第2の層の一層あたりの膜厚は、金属または透明材料がそれぞれ微細な島状粒子の状態を維持する範囲が好ましく、1～5 nm、より好ましくは1～2 nmの範囲とすることが望ましい。一層あたりの膜厚が5 nmを超えると、金属または透明材料がそれぞれ連続膜を形成し、光透過性が低下することになる。なお、島状薄膜では膜の平均厚さと平均高さは一致しないが、本願における層の膜厚とは、基板表面に関する平均厚さを意味する。また、バッファ層における第1の層と第2の層との一層あたりの膜厚比は1：5～5：1の範囲であり、より好ましくは1：1である。さらに、バッファ層は、有機EL層からの光を十分に透過する一方で、耐スパッタ衝撃性を有する膜厚を有する必要がある。バッファ層全体の膜厚は20 nm以下、より好ましくは10 nm以下であ

ることが好ましい。また、バッファ層は、可視光の領域である 380～780 nm の波長において、好ましくは 40% 以上、より好ましくは 60% 以上、さらに好ましくは 80% 以上の透過率を有することが好ましい。

【0043】

以上のようにバッファ層を構成することによって、バッファ層の導電性および透過性を確保すると同時に、バッファ層全体を厚膜化することによって、スパッタリングによるダメージが極めて少ない有機 EL 素子を提供することが可能となる。

【0044】

以下、バッファ層以外の構成エレメントについて詳細に説明する。

【0045】

本発明の有機 EL 素子は、上部電極側から光を取り出す Top-Emissive 型素子に向けたものである。したがって、上部電極を IZO または ITO などの透明導電性材料からなる膜とする必要がある。上部電極は、透明導電性材料からなり、可視光の領域である 380～780 nm の波長において 80% 以上の透過率を有することが望ましい。上部電極の材料としては、例えば透明導電性酸化物である ITO または IZO が好ましい。

【0046】

下部電極の材料は、特に限定されるものではなく、Cr、Ag、Cu、または Au などの金属またはそれら金属を含む合金、あるいは ITO または IZO などの透明導電性材料であってよい。下部電極材料として透明導電性材料を使用する場合には何らかの反射手段を設けることが好ましい。反射手段としては、特に限定されるものではなく、有機 EL 層からの光を上部透明電極側に効率良く反射させることが可能であればよい。例えば、ガラスまたはプラスチックなどの透明基板の表面または裏面（背面）に設けられる、光を反射する金属または合金からなる反射膜が挙げられる。また、下部電極の形状に合わせてパターン化された反射膜を透明基板上に設けてもよい。透明基板上に設けられる反射膜は、有機 EL 層の下地層にもなるため平坦性に優れたアモルファス膜とすることが好ましい。アモルファス膜を形成するのに好適な金属および合金としては、CrB、CrP、

またはNiPなどが挙げられる。さらに、透明基板の代りに絶縁層を介して、光を反射する金属または合金からなる基板を用いることにより、基板と反射膜とを兼ねてもよい。

【0047】

上述の反射手段および下部電極が設けられる基板は、例えば、ガラスまたはプラスチックなどの透明基板であっても、光を反射する金属または合金であってもよい。なお、ディスプレイなどの応用に向けて複数の発光部を有する有機EL素子を形成する場合、下部電極の形状および基板に設けられる駆動回路は特に限定されるものではなく、アクティブマトリクス駆動方式またはパッシブマトリクス駆動方式のどちらを選択してもよい。

【0048】

下部電極上に設けられる有機EL層は、陽極および陰極に電圧が印加されることによって生じる正孔および電子が再結合することで発光する有機発光層を少なくとも含み、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および／または電子注入層を介在させた構造を有する。より具体的には、以下に示すような構造が挙げられる。

- (1) 有機発光層
- (2) 正孔注入層／有機発光層
- (3) 有機発光層／電子輸送層
- (4) 正孔注入層／有機発光層／電子輸送層
- (5) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層
- (6) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層

【0049】

なお、上述の(1)～(6)の構造を有する有機EL層において、有機発光層または正孔注入層に下部電極(陽極)が接続され、有機発光層、電子輸送層または電子注入層にバッファ層を介して上部透明電極(陰極)が接続される。なお、本願発明の有機EL素子では材料を適宜選択することで、バッファ層を優れた電子注入層として機能させることも可能である。

【0050】

有機EL層における各層の材料としては、特に限定されるものではなく公知のものが使用される。例えば、有機発光層として青色から青緑色の発光を得るためには、有機発光層中に、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリジン系化合物などを使用することができる。

【0051】

以上、本発明の第1の態様である有機EL素子について説明したが、本発明の有機EL素子を用いて、例えば、情報機器用ディスプレイなどの表示装置を構成することが可能である。特に、本発明の有機EL素子はTop-E型素子であるため、大画面化が要求される表示装置を構成する素子として有効である。

【0052】

本発明にもとづく第2の態様は、Top-E型素子に向けた有機EL素子の製造方法に関する。本発明の製造方法は、基板の上に、下部電極と、少なくとも有機発光層を含む有機EL層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、上部透明電極側から光を取り出す有機EL素子の製造方法に向けた方法であり、(a) 基板上に、下部電極および少なくとも有機発光層を含む有機EL層を順次形成する工程と、(b) 有機EL層の上に、透明材料を含む第1の層と、金属または合金を含む第2の層とを交互に積層することによって、2以上の第1の層と2以上の第2の層とからなる多層構造を有するバッファ層を形成する工程と、(c) バッファ層の上に、スパッタリングによって上部透明電極を形成する工程とを有することを特徴とする。なお、上記金属または合金および上記透明材料に関する材料特性および具体例については、先に第1の態様で説明したとおりである。

【0053】

上述のように、本発明の製造方法によれば、透明材料を含む第1の層と金属または合金を含む第2の層とを交互に積層することによって多層構造を有するバッファ層を形成するため、バッファ層を構成する各層の膜厚を薄くすることが可能である。各層の膜厚を薄くすることによって、先に説明したように十分な導電性および透過性を確保することが可能となる。その結果、良好な導電性および透過

性を維持しながら、スパッタリングによる衝撃を緩和するのに十分な厚さを有するバッファ層を形成することが可能となる。なお、バッファ層の形成には、ダメージが大きいスパッタ法ではなく、有機EL層への影響が少ない被加熱方式の蒸着法などの成膜条件が適用される。

【0054】

本発明の製造方法では、耐スパッタ衝撃性を有するバッファ層を設けた後に上部透明電極を形成するため、スパッタリングによる有機EL層へのダメージを効率的に緩和することが可能となる。特に、上部透明電極を形成する工程において、Arプラズマに加えて、O₂プラズマの存在が予測される酸化物をターゲットとして使用するスパッタ法を適用した場合であっても、有機EL層はバッファ層によってO₂プラズマによるダメージから保護される。その結果、O₂によって引き起こされる輝度の低下だけでなく、スパッタリングによる有機EL素子の性能劣化が低減される。したがって、本発明の製造方法によれば、より高品質な有機EL素子を、スパッタ法を用いてより効率的に提供することが可能となる。

【0055】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、それらは本発明を限定するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは言うまでもない。

【0056】

(実施例1)

バッファ層の性能を評価するために、有機EL層（電子輸送層）上に、LiF層（透明材料層）とAl層（金属層）とを交互に積層して構成される多層構造のバッファ層を備えたサンプルを作製した。サンプルの作製は、3室型（ロードロック室、有機チャンバー、メタルチャンバー）蒸着装置を使用し、以下の手順により実施した。なお、真空槽内圧は 1×10^{-5} Paまで減圧し、抵抗加熱式の蒸発源を用い、るつぼ材質は蒸着材料に応じて石英、MoまたはBNとした。

【0057】

先ず、ガラス基板を有機チャンバーに移動し、ガラス基板上に、成膜速度 2 Å

／sで膜厚162 nmのAlq₃層を有機EL層として成膜した。次に、Alq₃層が形成されたガラス基板をメタルチャンバーに移動し、Alq₃層の上に成膜速度0.25 Å/sで膜厚1 nmのLiF層を形成した。次に、LiF層の上に成膜速度2.5 Å/sで膜厚1 nmのAl層を形成した。さらに、先と同じ条件下において、膜厚1 nmのLiF層および膜厚1 nmのAl層を形成する成膜を交互に5回繰り返すことによって、それぞれ膜厚1 nmのLiF層とAl層とが交互に積層された多層構造を有するバッファ層を形成した。なお、バッファ層は全体で10層とし、バッファ層全体の膜厚は10 nmとした。

【0058】

上述のようにして得られたLiF/Al多層構造を有するサンプルの透明性について評価した。その結果を表2に示す。なお、透明性は、分光光度計を使用して、波長500 nmにおける透過率を測定することにより評価した。

【0059】

(比較例1)

実施例1と同様の蒸着装置を使用し、以下の手順で比較サンプルを作製した。まず、ガラス基板上に、成膜速度2 Å/sで膜厚162 nmのAlq₃層を有機EL層として形成した。次に、成膜速度0.25 Å/sで膜厚5 nmのLiF層を形成し、次いで成膜速度2.5 Å/sで膜厚5 nmのAl層を成膜することにより、LiF/Al単層構造を有するバッファ層を形成した。なお、バッファ層は全体で2層とし、バッファ層全体の膜厚は10 nmとした。

【0060】

上述のようにして得られた比較サンプルの透明性を実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

【0061】

(比較例2)

実施例1と同様の蒸着装置を使用し、以下の手順で比較サンプルを作製した。まず、ガラス基板上に、成膜速度2 Å/sで膜厚162 nmのAlq₃層を有機EL層として形成した。次に、成膜速度0.25 Å/sで膜厚1 nmのLiF層を形成し、次いで成膜速度2.5 Å/sで膜厚5 nmのAl層を成膜することに

より、LiF/Al 単層構造を有するバッファ層を形成した。このようにして得られた比較サンプルの透明性を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

表 2. 各サンプルの透過率

	構 成	層数	透過率 (500nm)
実施例 1	(LiF 1.0nm/Al 1.0nm)×5	10	65%
比較例 1	LiF 5.0nm/Al 5.0nm	2	45%
比較例 2	LiF 1.0nm/Al 5.0nm	2	40%

【0063】

表 2 から明らかなように、単層構造のバッファ層（比較例 1 および 2）と比較して、多層構造のバッファ層（実施例 1）の透過率はより高い値を示している。このことから、バッファ層を厚膜化した場合であっても、バッファ層を多層構造とすることによって透過率の低下を改善することが可能であることが分かる。

【0064】

また、バッファ層における Al の厚さを同じにした場合であっても（実施例 1 および比較例 2 を参照）、本願発明のようにバッファ層を金属と透明材料とを交互に積層した多層膜とすることにより、単層の金属膜とするよりも高い透過率を得ることが可能であることが分かる。

【0065】

（実施例 2）

多層構造のバッファ層を備えた有機 EL 素子を以下のようにして作製した。

まず、ガラス基板上に反射層として CrB を 100 nm の厚さで形成し、次いで、陽極として IZO を 125 nm の厚さで形成し、得られた反射層および陽極をパターンニングした。なお、反射層となる CrB の成膜は、DC スパッタリング法に従って、室温下において、スパッタリングガスとして Ar を用い、300 W のスパッタパワーを印加することによって実施した。また、陽極となる IZO の成膜は、DC スパッタリング法に従って、スパッタリングターゲットとして IZ

O ($\text{In}_2\text{O}_3-10\%\text{ZnO}$) を用い、スパッタリングガスとして Ar を用いることによって実施した。

【0066】

次に、先の工程によって反射層および陽極が形成されたガラス基板を蒸着装置に移動し、成膜に際して真空槽内圧を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで減圧し、真空を破らずに、有機 EL 層、バッファ層および陰極を順次形成した。有機 EL 層は、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、および電子輸送層から構成した。正孔注入層としては銅フタロシアニン (CuPc) を成膜し、膜厚 80 nm とした。正孔輸送層としては 4, 4'-ビス [$\text{N}-(1\text{-ナフチル})-\text{N}$ -フェニルアミノ] ビフェニル ($\alpha\text{-NPD}$) を成膜し、膜厚 20 nm とした。有機発光層としては 4, 4'-ビス (2, 2'-ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) を成膜し、膜厚 40 nm とした。電子輸送層としてはアルミキレート (Alq_3) を成膜し、膜厚 20 nm とした。

【0067】

次に、メタルマスクを用いて、多層構造のバッファ層を形成した。バッファ層は、膜厚 1 nm の LiF 層および膜厚 1 nm の Al 層を形成する成膜を交互に 5 回繰り返すことによって、それぞれ膜厚 1 nm の LiF 層と Al 層とが交互に積層された多層構造を有するバッファ層を形成した。なお、バッファ層は全体で 10 層構造とし、バッファ層全体の膜厚は 10 nm とした。

【0068】

次に、先の工程で形成された多層構造のバッファ層の上に陰極 IZO を形成した。陰極の形成は、IZO ターゲットとして $\text{In}_2\text{O}_3-10\%\text{ZnO}$ を用い、スパッタリングガスとして Ar を用い、 0.3 Pa の圧力下、 100 W のスパッタパワーを印加することによって実施した。

【0069】

上述のようにして得られた有機 EL 素子にパルス電圧を印加すること (パルス IVL) によって、電流密度および輝度について測定を行った。

【0070】

(比較例 3)

本比較例は単層構造のバッファ層を備えた有機EL素子に関する。バッファ層を膜厚5 nmのLiF層と膜厚5 nmのAl層とからのみ構成すること以外、実施例2と同様の方法により有機EL素子を作製した。バッファ層は、1つのLiF層と1つのAl層との2層構造とし、バッファ層全体の膜厚は10 nmとした。

【0071】

上述のようにして得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。本比較例におけるバッファ層全体の厚さは実施例2のバッファ層全体の厚さと同じであるが、LiFの1層あたりの膜厚が大きくなることによって実施例2の素子よりも導電率が低下し、電圧値が著しく増加することが分かった。

【0072】

(比較例4)

本比較例は単層構造のバッファ層を備えた有機EL素子に関する。バッファ層を膜厚1 nmのLiF層と膜厚5 nmのAl層とからのみ構成すること以外、実施例2と同様の方法により有機EL素子を作製した。すなわち、バッファ層は、1つのLiF層と1つのAl層との2層構造とし、バッファ層全体の膜厚は6 nmとした。

【0073】

上述のようにして得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。本比較例におけるバッファ層全体の厚さは実施例2のバッファ層全体の厚さよりも小さいが、Al層の膜厚が5 nmと大きいため、透過率が低下し、それによっても輝度が低下することが分かった。

【0074】

(実施例3)

バッファ層を膜厚0.5 nmのLiF層と膜厚1.5 nmのAl層とを交互に5回積層することにより、全体で10層とし、全体の膜厚を10 nmとすることを除き、実施例2と同様にして多層構造のバッファ層を備えた有機EL素子を作

製した。得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。

【0075】

(比較例5)

膜厚0.5nmのLiF層と膜厚1.5nmのAl層とからのみ構成される、膜厚が2.0nmのバッファ層を備えた有機EL素子を実施例2と同様にして作製した。得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。

【0076】

(比較例6)

膜厚0.5nmのLiF層と膜厚1.5nmのY(イットリウム)層とからのみ構成される、膜厚が2.0nmのバッファ層を備えた有機EL素子を実施例2と同様にして作製した。得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。極薄LiF層と極薄イットリウム層とから構成されるバッファ層は、AlまたはAgなどからなる上部金属電極を形成する際のスパッタリングによるダメージを改善することが知られている。しかし、IZOなどの上部透明電極を形成するための酸化物をターゲットに用いるかまたは系中に酸素ガスを導入するスパッタリングに対してはその緩和効率が低下することが分かった。

【0077】

(比較例7)

膜厚0.5nmのLiF層と膜厚1.5nmのMn(マンガン)層とからのみ構成される、膜厚が2.0nmのバッファ層を備えた有機EL素子を実施例2と同様にして作製した。得られた有機EL素子について、パルス電圧を印加することにより電流密度および輝度特性を測定した。その結果を表3に示す。LiF層とマンガン層とから構成されるバッファ層は、AlまたはAgなどからなる上部金属電極を形成する際のスパッタリングによるダメージを改善することが知られている。しかし、IZOなどの上部透明電極を形成するための酸化物をターゲットに用いるかまたは系中に酸素ガスを導入するスパッタリングに対してはその緩

和効率が低下することが分かった。

【0078】

【表3】

表3. 有機EL素子の特性評価

	バッファ層	陰極材料	電流密度 (A/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	パレス電圧 (V)
実施例2	(LiF 1.0nm/Al 1.0nm)×5	IZO	1.0×10^{-2}	437	6.23
比較例3	LiF 5.0nm/Al 5.0nm	IZO	1.0×10^{-2}	328	10.60
比較例4	LiF 1.0nm/Al 5.0nm	IZO	1.0×10^{-2}	313	6.05
実施例3	(LiF 0.5nm/Al 1.5nm)×5	IZO	1.0×10^{-2}	391	6.21
比較例5	LiF 0.5nm/Al 1.5nm	IZO	1.0×10^{-2}	282	6.16
比較例6	LiF 0.5nm/Y 1.5nm	IZO	1.0×10^{-2}	272	6.08
比較例7	LiF 0.5nm/Mn 1.5nm	IZO	1.0×10^{-2}	288	6.12

【0079】

表3から明らかなように、多層構造を持たないバッファ層を備える有機EL素子（比較例3、4、5、6および7）よりも、多層構造のバッファ層を備える本願発明の素子（実施例2および3）の方が優れた性能を有することが明らかである。これは、本願発明におけるバッファ層が、十分な透過性および導電性を維持しながら厚膜化され、さらに酸化物をターゲットに用いるかまたは系中に酸素ガスを導入するスパッタリングによる有機EL層へのダメージを効果的に緩和したためと考えられる。

【0080】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、バッファ層を透明材料を含む層と金属または合金を含む層とを交互に積層してなる多層構造とすることによって、バッファ層の厚膜化に伴う透明性および導電性の低下が改善され、より高品質な有機EL素子をスパッタ法により効率的に提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

一般的な有機EL素子の構造を示すものであり、(a)はBottom-Em

型素子を示す模式的断面図であり、(b)はTop-E型素子を示す模式的断面図である。

【図2】

本発明の有機EL素子の一例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

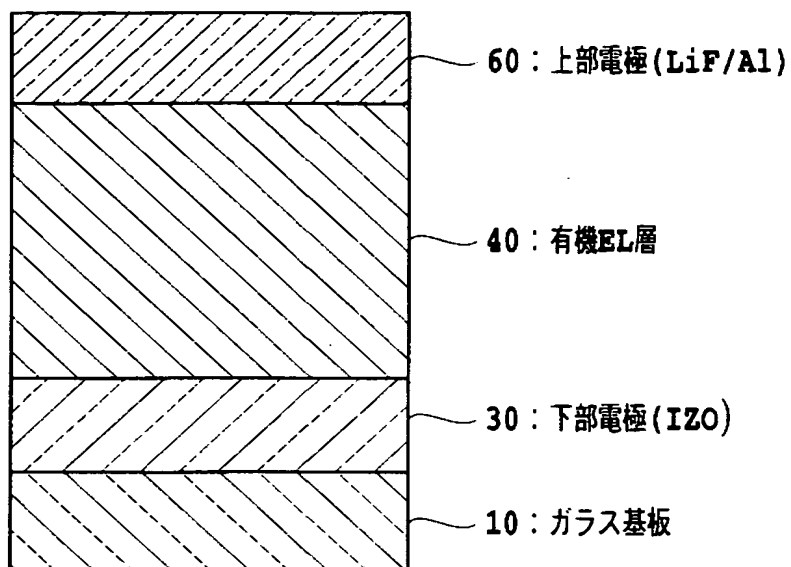
- 10 基板
- 20 反射膜
- 30 下部電極（陽極）
- 40 有機EL層
 - 41 正孔注入層
 - 42 正孔輸送層
 - 43 発光層
 - 44 電子輸送層
- 50 バッファ層
 - 51 第1の層（透明材料層）
 - 52 第2の層（金属層または合金層）
- 60 上部透明電極（陰極）

【書類名】

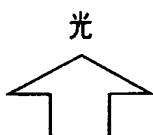
図面

【図 1】

(a)

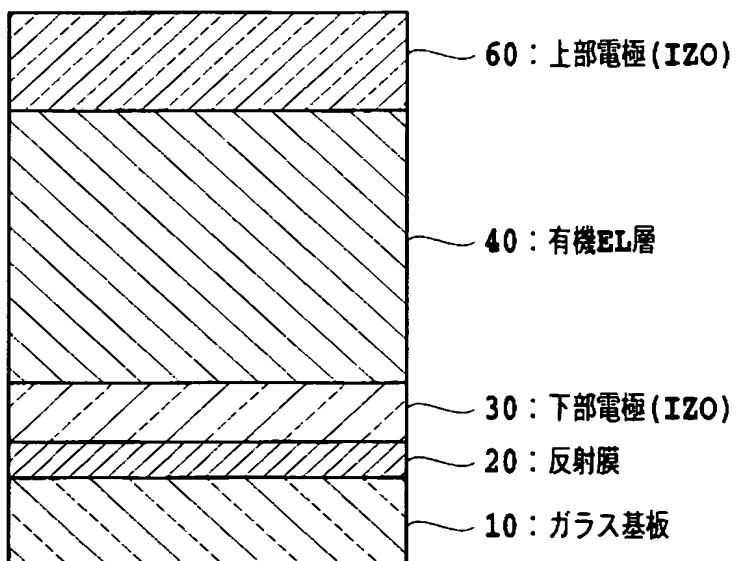


光

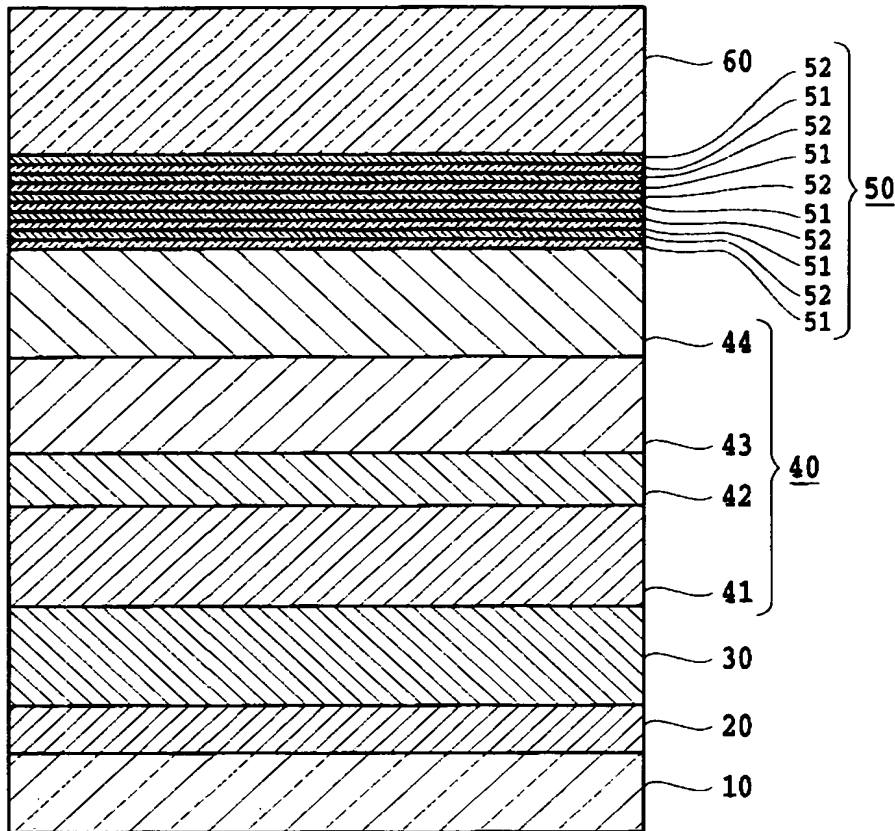


光

(b)



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 上部透明電極作製時のスパッタリングによるダメージを緩和する一方で十分な光透過率を有し、さらに電子注入効率に優れた T o p - E m 型素子を実現可能とするバッファ層を備えた有機 E L 素子およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基板上に、下部電極と、少なくとも有機発光層を含む有機 E L 層と、バッファ層と、上部透明電極とを順次有し、上部透明電極側から光を取り出す有機 E L 素子であって、バッファ層を、透明材料を含む 2 以上の第 1 の層と、第 1 の層の上に積層され金属または合金を含む 2 以上の第 2 の層とからなる多層構造とする。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 6 0 4 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 3 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

氏 名

富士電機株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

氏 名

富士電機ホールディングス株式会社